

用非等温法测定蔗糖水解的动力学参数

厦门大学 陈良坦

作为一个经典的动力学实验,蔗糖的酸催化水解已被很多物理化学实验教材所采用。但由于实验方法和时间的限制,要在实验时间内获得完整、准确的数据常常是较困难的,主要是因用等温法测定动力学数据需要较长的时间。由于非等温法能在一定的温度范围内连续测定动力学参数(事实上一条非等温曲线相当于无数条等温曲线),这样就可大大节省实验时间,并能消除不同次样品由于浓度、纯度等带来的误差。我们的实践证明,用非等温法代替等温法,可使学生在较短时间内获得较为完整、准确的数据,并为测定所用酸的活度提供了一种简单的方法。

1 实验方法

蔗糖水解的速率方程可用下式表达:

$$-\frac{d\ln C_A}{dt} = ka_{H^+} = AC^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot a_{H^+} \quad (1)$$

式中 C_A 代表蔗糖在某一时间 t 的浓度, E_a 为反应的活化能, a_{H^+} 为 H^+ 的活度。

不难证明,在反应过程中, C_A 与体系的旋光度 α_t 及反应完全的旋光度 α_∞ 之间满足如下关系: $C_A = (\alpha_t - \alpha_\infty)/K$, 其中 K 是一常数,将 C_A 的表达式代入式(1)并令 $A' = Aa_{H^+}$ 可得到:

$$-\frac{d\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)}{dt} = A' e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

式(2)是一个三变量的方程,在实际应用中,常常保持恒定的升温速率,即令 $B = dT/dt =$ 常数,在这种情况下,则式(2)可化为:

$$-\frac{d\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)}{dT} = \frac{A'}{B} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

式(3)两边取对数后可得到:

$$\ln\left[-\frac{d\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)}{dT}\right] = \ln \frac{A'}{B} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

根据式(4),在一定的 B, a_{H^+} 下,从室温始,连续测定一定温度范围内的 T, α_t 值,经过一定的数学处理可得到 A', E_a 值。此外,如果改变 H^+ 的浓度,测出其对应的 A' 值,则可求出两者的活度之比为 $\frac{a_1}{a_2} = \frac{A'_1}{A'_2}$; 如果知道其中之一的活度系数,另一个活度系数便可得到。

收稿日期:1995-09-22

2 仪器与试剂

- (1)WZZ-1 自动指示旋光仪(上海物理光学仪器厂);
- (2)HSS-1 数字式超级恒温浴槽(成都仪器厂);
- (3)蔗糖(A. R),Hcl(A. R)。

3 结果与讨论

- (1)两个酸度下的非等温测定数据见表 1。

表 1 不同 H^+ 浓度下的 α_T-T 数据记录

T/K	$C_{H^+}=0.50\text{mol/L}$			$C_{H^+}=0.25\text{mol/L}$		
	α_T	$-\alpha_\infty$	$\ln(\alpha_T-\alpha_\infty)$	α_T	$-\alpha_\infty$	$\ln(\alpha_T-\alpha_\infty)$
302.2	17.74	6.00	3.167	19.74	6.00	3.248
304.2	17.48	5.80	3.148	19.68	5.80	3.238
306.2	17.08	5.60	3.121	19.47	5.60	3.222
308.2	16.52	5.40	3.087	19.20	5.40	3.203
310.2	15.87	5.20	3.048	18.80	5.20	3.178
312.2	15.10	5.00	3.001	18.32	5.00	3.149
314.2	14.10	4.80	2.939	17.70	4.80	3.114
316.2	12.90	4.60	2.862	16.96	4.60	3.071
318.2	11.50	4.40	2.766	16.08	4.40	3.019

注:(1)当 $T=40^\circ\text{C}$ 时, $\alpha_\infty=-4.90$, 其余温度时的 α_∞ 值可依下式计算:

$$\alpha_\infty^T = -4.90 + 0.1(T/^\circ\text{C} - 40), (2) B = 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$$

(2)将表 1 中数据分别作如下处理,①先作 $\ln(\alpha_T-\alpha_\infty) \sim T$ 曲线,从曲线上分别求出对应于各个温度下的斜率即 $\frac{d\ln(\alpha_T-\alpha_\infty)}{dT}$ 。②以 $\ln(\frac{d\ln(\alpha_T-\alpha_\infty)}{dT})$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,从直线斜率可得 E_a 。最后结果为: $C_{H^+}=0.5\text{mol/L}$ 时, $A=1.70 \times 10^{13}$, $E_a=86.47\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_{H^+}=0.25\text{mol/L}$ 时, $A=1.40 \times 10^{13}$, $E_a=85.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。取其平均值后得 k 表达式为: $k=1.55 \times 10^{13} \exp(-86050/RT) \cdot C_{H^+}$ 。

(3)同等温法比较,非等温法具有快速、样品用量少,无样品间的误差及数据较为可靠等优点,但也存在着温度滞后及温度变化范围有限、曲线斜率不易求准等缺点。解决这些问题的办法是:①对浴槽温度和旋光管中液体温度的差别进行校正,控制较小的升温速率。②选择较低的 H^+ 浓度以避免反应过快,一般应控制整个升温时间小于半衰期。③采用计算机进行曲线拟合处理。总之,如果能够在实验方法上加以改进并控制一定的实验条件,用非等温法来代替等温法是有可行的。